

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (15)

(11)Publication number : 2003-275597

(43)Date of publication of application : 30.09.2003

(51)Int.Cl.

B01J 31/38
B01J 35/02
C08G 77/04
C08K 9/06
C08L 83/04
C08L101/00
C09D183/04
C09D183/07
C09D183/08

(21)Application number : 2003-010024

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 17.01.2003

(72)Inventor : NAKABAYASHI AKIRA
OTA KAZUYA

(30)Priority

Priority number : 2002010462 Priority date : 18.01.2002 Priority country : JP

(54) MODIFIED PHOTOCATALYST AND PHOTOCATALYST COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic material capable of forming a coating film or a formed body having excellent transparency, durability or the like under a mild condition and to provide a photocatalytic material capable of obtaining a functional composite body or a formed body having a surface exhibiting the controllability for wettability (hydrophilicity or hydrophobicity) and/or photocatalytic activity.

SOLUTION: The photocatalyst is a modified photocatalyst treated to be modified with a specific Si-H-containing compound. A photocatalyst composition is composed of the modified photocatalyst and a resin. The functional composite body or the formed body is formed using the photocatalyst composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-275597

(P2003-275597A)

(43) 公開日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 31/38		B 0 1 J 31/38	M 4 G 0 6 9
	35/02		J 4 J 0 0 2
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 5
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	4 J 0 3 8
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2003-10024(P2003-10024)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成15年1月17日 (2003.1.17)	(72) 発明者	中林 亮 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-10462(P2002-10462)	(72) 発明者	太田 一也 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
(32) 優先日	平成14年1月18日 (2002.1.18)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 変性光触媒、及びそれを用いた光触媒組成物

(57) 【要約】

【課題】 穏和な条件で透明性及び耐久性等に優れた皮膜や成形体を形成することができる光触媒材料を提供する。また、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能及び／又は光触媒活性を発現する機能性複合体や成形体を得ることができる光触媒材料を提供する。

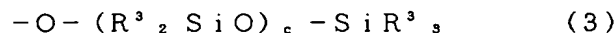
【解決手段】 光触媒が、特定の Si-H 基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒。該変性光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物、及びそれから形成される機能性複合体あるいは成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒（A）が、式（1）、式（2）から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物（B）で変性処理されてなる変性光触媒。

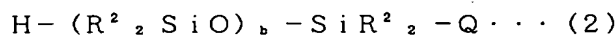


（式中、 R^1 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式（3）で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。

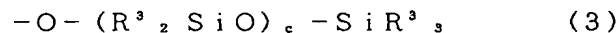


（式中、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。）

a は整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。）



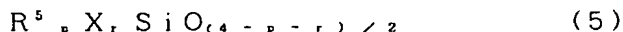
（式中、 R^2 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式（3）で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。



（式中、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。）

また、式中 Q は、又は下記（あ）～（え）からなる群より選ばれる少なくとも1つの機能性付与基を含有する基である。

（あ）直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基、及び炭素数1～30のフルオロアルキル基からなる群より*



（式中、 R^5 はフェニル基を表し、 X は、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < p < 4$ 、 $0 < r < 4$ 、及※



* 選ばれる少なくとも1つの疎水性基。

（い）カルボキシ基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基。

（う）エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、（環状）酸無水物基、ケト基、カルボキシ基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、チオール基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基。

（え）少なくとも1つの分光増感基。

また、 b は整数であり、 $0 \leq b \leq 1000$ である。）

【請求項2】 光触媒（A）が、数平均粒子径200nm以下の光触媒ゾルであることを特徴とする請求項1記載の変性光触媒。

【請求項3】 光触媒（A）が、酸化チタンであることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の変性光触媒。

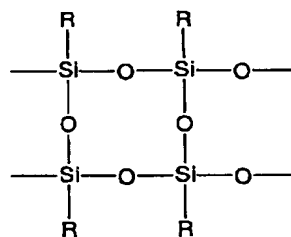
【請求項4】 光触媒（A）が、可視光応答型光触媒であることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の変性光触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の変性光触媒と樹脂（E）とからなる光触媒組成物。

【請求項6】 樹脂（E）がシリコン系樹脂であることを特徴とする請求項5記載の光触媒組成物。

【請求項7】 シリコン系樹脂が、式（4）で表されるラダー構造を含むことを特徴とする請求項6記載の光触媒組成物。

【化1】



（ R は、それぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1～20の一価の有機基を表す。）

【請求項8】 シリコン系樹脂が、式（5）で表されるフェニル基含有シリコンを含むことを特徴とする請求項6または7に記載の光触媒組成物。

※ $0 < (p+r) < 4$ である。）

【請求項9】 シリコン系樹脂が、式（6）で表されるアルキル基含有シリコンを含むことを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載の光触媒組成物。

(式中、 R° は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2～30 個のアルケニル基を表し、X は、水素原子、水酸基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1～20 のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの反応性基を表し、 $0 < q < 4$ 、 $0 < s < 4$ 、及び $0 < (q + s) < 4$ である。)

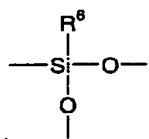
【請求項 10】 シリコン系樹脂が、式 (5) で表されるフェニル基含有シリコンと式 (6) で表されるアルキル基含有シリコンの混合物として含むことを特徴とする請求項 6 記載の光触媒組成物。

【請求項 11】 式 (6) で表されるアルキル基含有シリコンが、式 (7) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) の両方を有する構造であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の光触媒組成物。

—(R°)₂SiO— (7)

(式中、 R° は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2～30 個のアルケニル基を表す。)

【化 2】



(8)

(式中、 R° は式 (7) で定義した通りである。)

【請求項 12】 請求項 5～11 のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、自己傾斜性を有することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項 13】 請求項 5～12 のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、該光触媒組成物が基材上に塗布成膜されると、変性光触媒が外気と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項 14】 請求項 5～12 のいずれか一項に記載の光触媒組成物であって、該光触媒組成物から成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒が成形体の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物。

【請求項 15】 請求項 5～13 のいずれか一項に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体。

【請求項 16】 請求項 13 の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該

皮膜が変性光触媒の膜厚方向の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

【請求項 17】 該皮膜に含まれる樹脂 (E) が、相分離構造を形成していることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の機能性複合体。

【請求項 18】 該皮膜に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより光触媒活性及び／又は親水性を示すことを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の機能性複合体。

【請求項 19】 該皮膜に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒 (A) 粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び／又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の機能性複合体。

【請求項 20】 請求項 5～12、14 のいずれか一項に記載の光触媒組成物から形成された成形体。

【請求項 21】 請求項 14 に記載の光触媒組成物から形成された成形体であって、変性光触媒の内部から表面への分布について異方性を有することを特徴とする成形体。

【請求項 22】 該成形体に含まれる樹脂 (E) が、相分離構造を形成していることを特徴とする請求項 20 または 21 に記載の成形体。

【請求項 23】 該成形体に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより光触媒活性及び／又は親水性を示すことを特徴とする請求項 20 または 21 に記載の成形体。

【請求項 24】 該成形体に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒 (A) 粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び／又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする請求項 20 または 21 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことから、環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用が知られている酸化チタンに代表される光触媒の部材表面への固定化技術に関する。具体的には、光触媒の部材表面への固定化が容易に行える変性光触媒およびそれを用いた光触媒組成物に関し、さらにその光触媒等を固定化した光触媒活性及び／又は水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御能力を有する部材に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことが知られている。この光触媒を環境浄化や防汚、

防曇等の分野へ応用させる場合、光触媒の固定化技術が非常に重要な役割を担う。光触媒の固定化技術の有用な手段として、基材への光触媒のコーティングが注目されている。ここで、コーティングによる光触媒の固定化技術に求められる最低限の条件として以下の項目が挙げられる。

(イ) 光触媒活性を損なわずに強固に固定化。

(ロ) 光触媒作用で基材及びコーティング自体が劣化しない安定性。

さらに、固定化する基材の適応範囲を広げるための好ましい条件として以下の項目が挙げられる。

(ハ) 固定化条件が穏和である(室温～150℃程度)。

(ニ) コーティング膜は透明性に優れ、耐久性、耐汚染性、硬度等に優れた皮を形成。

【0003】ところで、酸化チタンに代表される光触媒のコーティングによる固定化技術には種々の提案がなされている。例えば、光触媒をスバタリング法やゾル・ゲル法で基材にコーティングする方法として特開昭60-044053号公報ではスバタリング法により薄膜状の光触媒を基材に担持する方法、特開昭60-118236号公報では有機チタネートを塗布した後、焼成する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、基材上での光触媒粒子の生成、結晶化のために高温での焼成が必要であり、大面積の固定化ができていくという欠点がある。

【0004】また、光触媒粒子の生成、結晶化の過程を必要としない光触媒ゾルを使用する方法として、例えば特開平6-278241号公報では水中に解膠させた酸化チタンゾルを基材にコーティングする方法が提案されている。この方法においても酸化チタンゾルに穏和な条件下での成膜性がないため高温での焼成が必要であり、生成する被膜は脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。

【0005】さらに、樹脂塗料中に光触媒を混合し、この樹脂塗料を基材にコーティングする方法も提案されている。例えば、特開平7-171408号公報、特開平9-100437号公報、特開平9-227831号公報、特開平9-59041号公報、特開平9-188850号公報、特開平9-227829号公報ではフッ素樹脂やシリコン樹脂等の難分解性物質を光触媒と混合する樹脂塗料として使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、十分な光触媒活性や親水化能力を発現させるためには樹脂塗料の使用量を少なくする必要があり、この場合には耐候性、硬度、密着性、耐屈曲性、耐衝撃性、耐磨耗性等において良好な塗膜物性を有する被膜を得る事ができない。(逆に、良好な塗膜物性を発現するために樹脂塗料の使用量を多くすると、光触媒が樹脂塗料中に埋没し十分な光触媒活性や親水化能力を示さない。)

すなわち、光触媒のコーティングによる固定化技術において上記(イ)～(ニ)の固定化技術に求められる条件を全て満足する技術は未だ開発されていない。

【0006】

【特許文献1】特開昭60-044053号公報

【特許文献2】特開昭60-118236号公報

【特許文献3】特開平6-278241号公報

【特許文献4】特開平7-171408号公報

【特許文献5】特開平9-100437号公報

【特許文献6】特開平9-227831号公報

【特許文献7】特開平9-59041号公報

【特許文献8】特開平9-188850号公報

【特許文献9】特開平9-227829号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、穏和な条件で透明性や耐久性等に優れた皮膜や成形体を形成することができる光触媒材料を提供することである。また、光照射により長期にわたり、その表面が水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能及び/又は光触媒活性を発現する機能性複合体や成形体を得ることができる光触媒材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の第1は、光触媒(A)が、式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物(B)で変性処理されてなる変性光触媒である。

$$H-(R^1)_2SiO)_n-SiR^1_2-H \cdots (1)$$

(式中、 R^1 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式(3)で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。

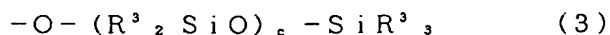
$$-O-(R^2)_2SiO)_c-SiR^2_2 \cdots (3)$$

(式中、 R^2 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。)

a は整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。)

$$H-(R^2)_2SiO)_n-SiR^2_2-Q \cdots (2)$$

(式中、 R^2 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式(3)で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。



(式中、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。)

【0009】また、式中 Q は、又は下記(あ)~(え)からなる群より選ばれる少なくとも1つの機能性付与基を含有する基である。

(あ)直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基、及び炭素数1~30のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの疎水性基。

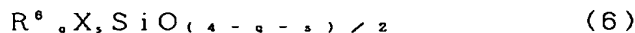
(い)カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基。

(う)エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、(環状)酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、チオール基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基。

(え)少なくとも1つの分光増感基。

また、 b は整数であり、 $0 \leq b \leq 1000$ である。)

【0010】発明の第2は、光触媒(A)が、数平均粒子径200nm以下の光触媒ゾルであることを特徴とする発明の第1の変性光触媒である。発明の第3は、光触媒(A)が、酸化チタンであることを特徴とする発明の第1、第2のいずれかの変性光触媒である。発明の第4*



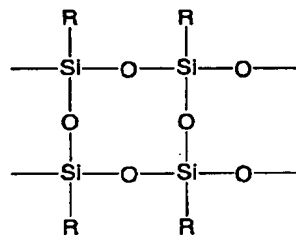
(式中、 R^q は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表し、 X は、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < q < 4$ 、 $0 < s < 4$ 、及び $0 < (q + s) < 4$ である。)

【0014】発明の第10は、シリコン系樹脂が、式(5)で表されるフェニル基含有シリコンと式(6)で表されるアルキル基含有シリコンの混合物とを含むことを特徴とする発明の第8の光触媒組成物である。発明の第11は、式(6)で表されるアルキル基含有シリコンが、式(7)で表されるモノオキシジオルガノシ

*は、光触媒(A)が、可視光応答型光触媒であることを特徴とする発明の1、2のいずれかの変性光触媒である。発明の第5は、発明の第1~第4のいずれかの変性光触媒と樹脂(E)とからなる光触媒組成物である。発明の第6は、樹脂(E)がシリコン系樹脂であることを特徴とする発明の第5の光触媒組成物である。発明の第7は、シリコン系樹脂が、式(4)で表されるラダー構造を含むことを特徴とする発明の第6の光触媒組成物である。

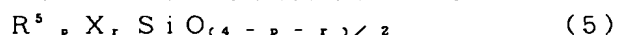
【0011】

【化3】



【0012】(R は、それぞれ独立に水素原子あるいは炭素数1~20の一価の有機基を表す。)

発明の第8は、シリコン系樹脂が、式(5)で表されるフェニル基含有シリコンを含むことを特徴とする発明の第6または第7の光触媒組成物である。



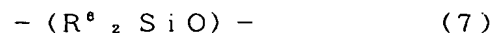
(式中、 R^5 はフェニル基を表し、 X は、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、 $0 < p < 4$ 、 $0 < r < 4$ 、及び $0 < (p + r) < 4$ である。)

【0013】発明の第9は、シリコン系樹脂が、式

(6)で表されるアルキル基含有シリコンを含むことを特徴とする発明の第6~第8のいずれかの光触媒組成物である。

(6)

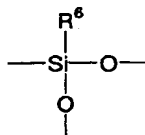
ラン単位(D)と式(8)で表されるジオキシオルガノシラン単位(T)の両方を有する構造であることを特徴とする発明の第7~第9のいずれかの光触媒組成物である。



(式中、 R^q は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。)

【0015】

【化4】



(8)

【0016】(式中、 R^6 は式(7)で定義した通りである。)

発明の第12は、発明の第5～第11のいずれかの光触媒組成物であって、自己傾斜性を有することを特徴とする光触媒組成物である。発明の第13は、発明の第5～第12のいずれかの光触媒組成物であって、該光触媒組成物が基材上に塗布成膜されると、変性光触媒が外気と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物である。発明の第14は、発明の第5～第12のいずれかの光触媒組成物であって、該光触媒組成物から成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒が成形体の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを特徴とする光触媒組成物である。

【0017】発明の第15は、発明の第5～第13のいずれかの光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体である。発明の第16は、発明の第13の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の膜厚方向の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体である。発明の第17は、該皮膜に含まれる樹脂(E)が、相分離構造を形成していることを特徴とする発明の第15または16の機能性複合体である。発明の第18は、該皮膜に含まれる光触媒(A)のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより光触媒活性及び／又は親水性を示すことを特徴とする発明の第15または16の機能性複合体である。発明の第19は、該皮膜に含まれる光触媒(A)のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒(A)粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び／又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする発明の第15または16の機能性複合体である。

【0018】発明の第20は、発明の第5～第12、第14のいずれかの光触媒組成物から形成された成形体である。発明の第21は、発明の第14の光触媒組成物から形成された成形体であって、変性光触媒の内部から表面への分布について異方性を有することを特徴とする成形体である。発明の第22は、該成形体に含まれる樹脂(E)が、相分離構造を形成していることを特徴とする発明の第20または21の成形体である。発明の第23は、該成形体に含まれる光触媒(A)のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することに

より光触媒活性及び／又は親水性を示すことを特徴とする発明の第20または21の成形体である。発明の第24は、該成形体に含まれる光触媒(A)のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒(A)粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び／又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする発明の第20または21の成形体である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において変性光触媒に使用できる光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー(すなわち短い波長)の光(励起光)を照射したときに、価電子帯中の電子の励起(光励起)が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 BaTi_4O_9 、 K_2NbO_3 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 等、さらにはTi、Nb、Ta、Vから選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物(例えば特開昭62-74452号公報、特開平2-172535号公報、特開平7-24329号公報、特開平8-89799号公報、特開平8-89800号公報、特開平8-89804号公報、特開平8-198061号公報、特開平9-248465号公報、特開平10-99694号公報、特開平10-244165号公報等参照)を挙げることができる。

【0020】これらの光触媒(A)の中で TiO_2 (酸化チタン)は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。また、本発明に使用する光触媒(A)として、可視光(例えば約400～800nmの波長)の照射により光触媒活性及び／又は親水性を発現することが出来る可視光応答型光触媒を選択すると、本発明の光触媒組成物から形成される機能性複合体や成形体は、紫外線が十分に照射されない場所等においても防汚性能や有機物分解作用等が発現することが出来るため好ましい。

【0021】上記可視光応答型光触媒は、可視光で光触媒活性及び／又は親水性を発現するものであれば全て使用することが出来るが、例えばアンモニアや尿素等の窒素含有化合物存在下でチタン酸化物前駆体(オキシ硫酸チタン、塩化チタン、アルコキシチタン等)や高表面酸化チタンを焼成して得られる窒素ドーパ酸化チタン(例えば特開2002-29750号公報、特開2002-87818号公報、特開2002-154823号公報、特開2001-207082号公報参照)、チオ尿

素等の硫黄化合物存在下にチタン酸化物前駆体（オキシ硫酸チタン、塩化チタン、アルコキシチタン等）を焼成して得られる硫黄ドーパ酸化チタン、酸化チタンを水素プラズマ処理したり真空中で加熱処理したりすることによって得られる酸素欠陥型の酸化チタン（例えば特開2001-98219号公報参照）、さらには光触媒粒子をハロゲン化白金化合物で処理したり（例えば特開2002-239353号公報参照）、タングステンアルコキシドで処理（特開2001-286755号公報参照）することによって得られる表面処理光触媒等を好適に挙げることができる。

【0022】更に、上述した光触媒（a）は、好適にPt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及び／又はこれらの酸化物を添加あるいは固定化したり、多孔質リン酸カルシウム等で被覆したり光触媒（例えば特開平10-244166号公報参照）して使用することもできる。上記光触媒（a）の結晶粒子径（1次粒子径）は1～10μmであることが好ましく、より好ましくは1～400nm、さらに好ましくは1～200nm、さらに好ましくは1～50nmの光触媒が好適に選択される。

【0023】一般に微細な粒子からなる粉体は、複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、それから生成する変性光触媒は分散安定性、成膜性等に優れるばかりか、種々の機能を有効に発現するので好ましく使用することができる。ここで、光触媒ゾルとは、光触媒粒子が水及び／又は有機溶媒中に固形分0.01～70質量%、好ましくは0.1～50質量%で分散されたものである。

【0024】本発明に使用される光触媒としては、一次粒子と二次粒子との混合物（1次粒子、2次粒子何れかのみでも良い）の数平均分散粒子径が200nm以下の光触媒が変性後の光触媒の表面特性を有効に利用するために好ましい。特に数平均分散粒子径が100nm以下の光触媒を使用した場合、生成する変性光触媒からは透明性に優れた皮膜を得ることができるため非常に好ましい。より好ましくは80nm以下3nm以上、さらに好ましくは50nm以下3nm以上の光触媒が好適に選択される。これらの光触媒は、光触媒ゾルであることが好ましい。

【0025】該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80質量%程度以上含有されていることを意味する。）かかるゾルの調整は公知であ

り、容易に製造できる（特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報等）。例えば、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させ水熱処理等を行うことにより酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたものや、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力なせんだん力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。さらに、pHが中性付近の水溶液中においても分散安定性に優れる、粒子表面がペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンゾルも特開平10-67516号公報で提案された方法によって容易に得ることができる。

【0026】上述した酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販もされている。（例えば、商品名「STS-02」／石原産業（株）、商品名「TO-240」／田中転写（株）等）

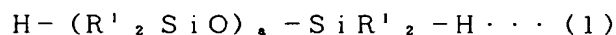
上記酸化チタンヒドロゾル中の固形分は50質量%以下、好ましくは30質量%以下である。さらに好ましくは30質量%以下0.1質量%以上である。このようなヒドロゾルの粘度（20℃）は比較的低く、例えば、2000mPa・s～0.5mPa・s程度の範囲が好ましく、より好ましくは1000mPa・s～1mPa・s、さらに好ましくは500mPa・s～1mPa・sである。また、例えば酸化セリウムゾル（特開平8-59235号公報等）やTi、Nb、Ta、Vから選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物のゾル（特開平9-25123号公報、特開平9-67124号公報、特開平9-227122号公報、特開平9-227123号公報、特開平10-259023号公報等）等、様々な光触媒ゾルの製造方法についても酸化チタンゾルと同様に開示されている。

【0027】さらに、本発明で好適に使用できる可視光応答型の光触媒ゾルも市販されている。（例えば、昭和電工（株）製「NTB-200」、住友化学工業（株）製「TSS」等）

また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に光触媒粒子が分散された光触媒オルガノゾルは、例えば上記光触媒ヒドロゾルをポリエチレングリコール類の如き相間移動活性を有する化合物（異なる第1の相と第2相との界面に第3の相を形成し、第1の相、第2の相、第3の相を相互に溶解及び／又は可溶化する化合物）で処理し有機溶媒で希釈したり（特開平10-167727号公報等）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤で水に不溶性の有機溶剤中に分散移行させてゾルを調整する方法（特開昭58-29863号

公報等)やブチルセロソルブ等の水より高沸点のアルコール類を上記光触媒ヒドロゾルに添加した後、水を(減圧)蒸留等によって除去する方法等により得ることができる。また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が分散された酸化チタンオルガノゾルは市販もされている(例えば商品名「TKS-251」/ティカ(株))。ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、好ましくは分散媒中に有機溶媒が20質量%以上、より好ましくは80質量%以上含有されていることを意味する。

【0028】本発明の変性光触媒は、前述した光触媒を式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物で変性処理することによって得られる。

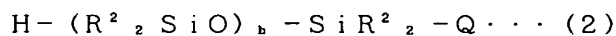


(式中、 R^1 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のフルオロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式(3)で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。



(式中、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。)

a は整数であり、 $0 \leq a \leq 1000$ である。)



(式中、 R^2 は各々独立して直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のフルオロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、フェニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、水酸基、もしくは式(3)で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基を表す。



(式中、 R^3 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、フェニル基から選ばれた1種以上からなる基を表す。また、 c は整数であり、 $0 \leq c \leq 1000$ である。)

【0029】また、式中 Q は、又は下記(あ)~(え)からなる群より選ばれる少なくとも1つの機能性付与基を含有する基である。

(あ)直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~20のアルキ

ル基又は炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6~20のアリール基、及び炭素数1~30のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの疎水性基。

(い)カルボキシ基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基。

(う)エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、(環状)酸無水物基、ケト基、カルボキシ基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、チオール基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基。

(え)少なくとも1つの分光増感基。

また、 b は整数であり、 $0 \leq b \leq 1000$ である。)

【0030】本発明において、光触媒の上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物(B)による変性処理は、例えば、水及び/又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒(A)と該Si-H基含有化合物(B)を好ましくは質量比(A)/(B)=1/99~99.9/0.1、より好ましくは(A)/(B)=10/90~99/1の割合で0~150℃にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒として光触媒ゾルを用いた場合、その平均分散粒子径の増加が観察される。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH基の減少がIRスペクトルにおける3630~3640 cm^{-1} の吸収の減少として観測される。

【0031】これらのことより本発明の変性光触媒は、上述したSi-H基含有化合物と光触媒との単なる混合物ではなく、両者の間には、化学反応に伴う何らかの相互作用が生じていることが予測できる。実際、この様にして得られた変性光触媒は、有機溶媒に対する分散安定性や化学的安定性、耐久性等等において非常に優れたものとなっている。

【0032】ここで上記変性処理を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル等のエステル類、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、 n -ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれ

らの2種以上の混合物が挙げられる。

【0033】本発明において、光触媒の上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物による変性処理は、Si-H基に対する脱水素縮合触媒として働く物質が光触媒に固定された状態において0~100℃で実施することもできる。この場合、あらかじめ光還元法等の方法で脱水素縮合触媒として働く物質を光触媒に固定し、上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物で変性処理しても良いし、脱水素縮合触媒として働く物質の存在下に上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物で光触媒を変性処理しても良い。後者の場合、脱水素縮合触媒として働く物質は物理吸着や光還元によって光触媒に固定されながら上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物で変性されることになる。

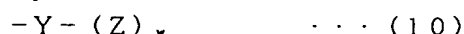
【0034】ここでSi-H基に対し脱水素縮合触媒として働く物質とは、Si-H基と光触媒表面に存在する水酸基(酸化チタンの場合はTi-OH基)やチオール基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒として働く物質を光触媒に固定化することにより温和な条件で選択的に光触媒表面を変性することが可能となる。該Si-H基に対し脱水素縮合触媒として働く物質としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。

【0035】本発明において、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒と後述する樹脂とからなる光触媒組成物は貯蔵安定性に優れるとともに、該光触媒組成物から形成される皮膜は、光照射による水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能や光触媒活性が非常に大きくなる。本発明において、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物としては、例えば1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジメチルシロキサン類や、1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタエチルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジエチルシロキサン類や、1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニル

テトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジフェニルシロキサン類や、1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリフェニルメチルシロキサン類や、ジメチルシラン、エチルメチルシラン、ジエチルシラン、フェニルメチルシラン、ジフェニルシラン、シクロヘキシルメチルシラン、t-ブチルメチルシラン、ジ-t-ブチルシラン、n-オクタデシルメチルシラン、アリルメチルシラン等を例示することができる。

【0036】本発明に用いる上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物としては、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性(脱水素縮合反応)の良さから、数平均分子量が10000以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下のH末端ポリジアルキルシロキサン(式(9))が好適に使用できる。
$$H-(R^1)_2SiO)_d-SiR^1_2-H \cdots (9)$$
(式中、 R^1 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基を表し、dは0以上の整数である。)

また、本発明において、上記式(2)で表される機能性付与基含有基(Q)を有するSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒は、種々の機能を有することができるため好ましい。ここで機能性付与基含有基(Q)は下式(10)で表される基であることが好ましい。



(式中、Yは分子量14~50, 000のW価の有機基を表し、Zは上記機能性付与基(あ)~(え)からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、Wは1~20の整数である。)

【0037】例えば機能性付与基含有基(Q)として、カルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基、リン酸基あるいはその塩を含む1価の基、スルホン酸基あるいはその塩を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基[式(2)中の(い)]を有するものを選択すると、得られる変性光触媒の水に対する分散安定性が非常に良好なものとなる。

【0038】また、例えば機能性付与基含有基(Q)として、疎水性基である炭素数1~30のフルオロアルキル基を含む1価の疎水性基[式(2)中の(あ)]を有するものを選択すると、得られる変性光触媒は表面エネルギーの非常に小さいものとなり、本発明の変性光触媒は後述する自己傾斜性が大きくなるばかりか、非常に疎水性の高い被膜を得ることも可能となる。また、例えば機能性付与基含有基(Q)として、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、(環状)酸無水物基、

ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、チオール基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基〔式(2)中の(う)〕を含有する基を選択すると本発明の変性光触媒は架橋性を有し、耐久性等に優れた被膜を形成することができるので好ましい。

【0039】ここで、上記反応性基としてヒドラジン残基を含む1価の基及び／又はケト基を含む1価の基を有するものを選択した場合、本発明の変性光触媒は低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた被膜を形成するのに有用なヒドラゾン(セミカルバゾン)架橋が可能となるため、特に好ましい。また、例えば機能性付与基含有基(Q)として、分光増感基を有するものを選択すると、本発明の変性光触媒は、紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる。

【0040】ここで、分光増感基とは、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つ種々の金属錯体や有機色素(即ち、増感色素)に由来する基を意味する。増感色素としては、例えばキサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、ローダシアニン系色素、スチリル系色素、ヘミシアニン系色素、メロシアニン系色素、フタロシアニン系色素(金属錯体を含む)、ボルフィリン系色素(金属錯体を含む)、トリフェニルメタン系色素、ペリレン系色素、コロネン系色素、アゾ系色素、ニトロフェノール系色素、さらにはルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体や、他にルテニウムレッド等の金属錯体(例えば特開平1-220380号公報や特許出願公表平5-504023号公報等参照)を挙げることができる。

【0041】これらの増感色素の中で、400nm以上の波長領域で吸収を持ち、かつ最低空軌道のエネルギー準位(励起状態の酸化還元電位)が光触媒の伝導帯のエネルギー準位より高いという特徴を有するものが好ましい。このような増感色素の特徴は、赤外・可視・紫外領域における光の吸収スペクトルの測定、電気化学的方法による酸化還元電位の測定(例えばT.Tani, Photogr. Sci. Enq., 14, 72 (1970); R.W.Berriman et al., ibid., 17, 235 (1973); P.B.Gilman Jr., ibid., 18, 475 (1974)等参照)、分子軌道法を用いたエネルギー準位の算定(例えばT.Taniet al., Photogr. Sci. Enq., 11, 129 (1967); D.M.Sturmer et al., ibid., 17, 146 (1973); ibid., 18, 49 (1974); R.G.Selby et al., J. Opt. Soc. Am., 33, 1 (1970)等参照)、更には光触媒と分光増感色素によって作成したGratzel型湿式太陽電池の光照射による起電力の有無や効率等によって確認することができる。

【0042】上記の特徴を有する増感色素の例として

は、9-フェニルキサンテン骨格を有する化合物、2,2-ビビリジン誘導体を配位子として含むルテニウム錯体、ペリレン骨格を有する化合物、フタロシアニン系金属錯体、ボルフィリン系金属錯体等を挙げることができる。上記の増感色素に由来する分光増感基を有するSi-H基含有化合物を得る方法には特に限定はないが、例えば、上記の反応性基を有するSi-H基含有化合物と、この反応性基と反応性を有する増感色素を反応させることによって得ることができる。上記機能性付与基含有基(Q)は、上述したものから少なくとも1種以上を選択して用いることができる。特に、変性する光触媒として光触媒ヒドロゾルを選択した場合、親水性基〔式(2)中の(い)〕と他の機能性付与基〔式(2)中の(あ)、(う)、(え)〕を併用した系は、生成する機能性付与基を有する変性光触媒ヒドロゾルの安定性が良好となるため好ましい。本発明において、上述した式(2)で表される機能性付与基含有基(Q)を有するSi-H基含有化合物を得る方法としては、

(a) 上述した式(1)で表されるSi-H基含有化合物と、機能性付与基〔式(2)中の(あ)～(え)〕を有する炭素-炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させる方法。

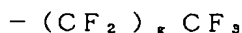
【0043】(b) 上述した式(1)で表されるSi-H基含有化合物と、反応性基〔式(2)中の(う)〕を有する炭素-炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させて反応性基を有するSi-H基含有化合物を得た後、該反応性基と反応性を有する機能性付与基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

まず、機能性付与基を有するSi-H基含有化合物〔式(2)〕を得る方法として、上述した(a)の方法〔以下(a)-方法〕について説明する。

(a)-方法において、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物に、機能性付与基として直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた疎水性基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、5-ノルボルネンの如きオレフィン類、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、2-エチルヘキサン酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリル-n-ヘキシルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテル、アリル-2-エチルヘキシルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキ

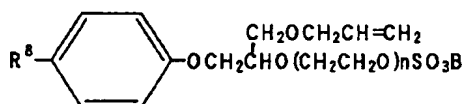
シル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、クロトン酸エステル類等の炭素-炭素不飽和結合化合物等が挙げられる。これらのうち、末端オレフィン類、5-ノルボルネン類、アリルエステル類、アリルエーテル類が反応性の面で好ましい。

【0044】上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物に、機能性付与基として炭素数1~30のフルオロアルキル基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、例えば式(11)で表されるパーフルオロアルキル基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸エステル類等を用いることができる。



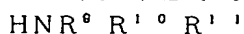
(11)

*20

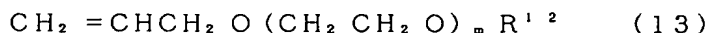


(12)

【0047】(式中、nは1~100の整数を表す。R⁶は、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基を表す。Bは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は下記式で表される置換アンモニウムを表す。



*30



(13)

(式中、mは1~1000の整数を表す。R¹²は、水素原子或いは直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基を表す。)

【0048】また、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物に反応性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、(環状)酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0049】上記反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニ

* (式中、gは0~29の整数を表す。)

上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物に親水性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基、環状酸無水物からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、

(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0045】上記親水性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えば式(12)で表されるスルホン酸基あるいはその塩を含む1価の基を有するアリルエーテル式(13)で表されるポリオキシエチレン基含有アリルエーテルや、さらには5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【0046】

【化5】

※ (R⁶、R¹⁰、R¹¹は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いは水酸基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。)

ル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル無水マレイン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ヘキセン-2-オン、アリルイソシアネート、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン、アリルイソチオシアネート、アリルセミカルバジド、(メタ)アクリル酸ヒドラジド、4-アリルオキシメチル-2-オキソ-1,3-ジオキソラン等を挙げることができる。

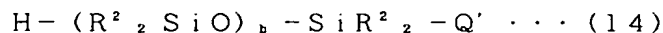
【0050】また、上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物に分光増感基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、前述した分光増感色素を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。これらは、例えば前述した反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物と、該反応性基と反応性を有する分光増感色素との反応によって容易に得ることができる。

【0051】例えば、反応性基を有する炭素-炭素不飽

和結合化合物の反応性基がエポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基の場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する分光増感色素であり、逆に反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の反応性基がアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基の場合は、エポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する分光増感色素が挙げられる。

【0052】上記反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物とそれに反応性を有する分光増感色素との反応は、各々の反応性基の種類に応じた反応温度、反応圧力、溶媒等の反応条件を選択して実施できる。その際、分光増感色素の安定性の点から、反応温度としては300℃以下が好ましく、150℃以下0℃以上がさらに好ましい。(a)-方法において、上記炭素-炭素不飽和結合化合物と上記式(1)で表されるSi-H基含有化合物のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0~200℃で炭素-炭素不飽和結合化合物(H)と式(1)で表されるSi-H基含有化合物(B')を、質量比(H)/(B')=0.01以上、より好ましくは(H)/(B')=0.01~2、さらに好ましくは(H)/(B')=0.01~1で接触させることにより行うことができる。この際、該ヒドロシリル化反応による反応生成物は、上述した式(1)で表されるSi-H基含有化合物と式(2)で表されるSi-H基含有化合物等を含む混合物として得られる。得られた反応生成物は、そのまま光触媒の変性に用いても良いし、分離精製して光触媒の変性に用いても良い。

【0053】ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適している *



(式中、R²及びbは式(2)で定義した通りであり、Q'は、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、(環状)酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、チオール基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を有する1価の基を表す。)

【0057】また、上記(b)-方法において、反応性基を有するSi-H基含有化合物[式(14)]と反応性を有する機能性付与基含有化合物としては、例えば、該反応性基がエポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネ

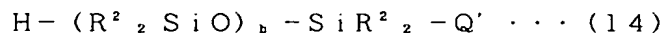
*が、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、ジクロロ-ジシクロペンタジエニル-白金(II)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム(II)酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)等が挙げられる。

【0054】また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0055】次に、機能性付与基を有するSi-H基含有化合物を得る方法として、上述した(b)の方法[以下(b)-方法]について説明する。

(b)-方法において使用される反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物としては、(a)-方法において述べたものを挙げることができる。また、上述した式(1)で表されるSi-H基含有化合物と該反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物とのヒドロシリル化反応は、(a)-方法で述べたヒドロシリル化反応と同じ条件で実施することができる。

【0056】(b)-方法によると、上記ヒドロシリル化反応によって下記式(14)で表される平均組成を有する、反応性基を有するSi-H基含有ケイ素化合物を得ることができる。



ート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基の場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する機能性付与基含有化合物であり、逆に該反応性基がアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基の場合は、エポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する機能性付与

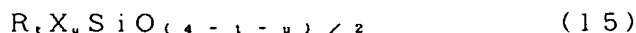
基含有化合物が挙げられる。ここで、機能性付与基含有基とは上述した式(2)中における機能性付与基含有基(Q)と同様である。

【0058】上記式(14)で表される反応性基を有するSi-H基含有化合物とそれに反応性を有する機能性付与基含有化合物との反応は、各々の反応性基の種類に応じた反応温度、反応圧力、溶媒等の反応条件を選択して実施できる。その際、Si-H基の安定性の点から、反応温度としては300℃以下が好ましく、150℃以下0℃以上がさらに好ましい。また、本発明の変性光触媒の好ましい形態は、変性光触媒の一次粒子と二次粒子との混合物(1次粒子、2次粒子何れかのみでも良い)の数平均分散粒子径が好ましくは800nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。また、ゾルの状態であることが好ましい。特に数平均分散粒子径が100nm以下の変性光触媒ゾルは、後述する樹脂(E)とからなる光触媒組成物からは、透明性に優れた、光触媒活性が非常に大きい皮膜を得ることができるため非常に好ましい。このような変性光触媒ゾルは、上記式(1)、式(2)から選ばれた少なくとも1種以上のSi-H基含有化合物で変性処理をする光触媒として前述した光触媒ゾルを用いることにより得ることができる。

【0059】本発明の変性光触媒を得るのに用いる上記式(1)、(2)で表されるSi-H基含有化合物は以下の特徴を有する。

- 1) 1分子中にSi-H基を1つ、あるいは2つだけ有する。
- 2) 易加水分解性の基(アルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基等)を有さない。
- 3) 機能性基を効率よく光触媒に導入する事が可能である。

【0060】我々は、この様な構造を有するSi-H基含有化合物で変性処理されてなる変性光触媒は貯蔵安定性に優れるとともに、該光触媒と後述する樹脂とからなる光触媒組成物から形成される皮膜は、種々の機能を有し、光照射による水の濡れ性(親水性、疎水性)の制御能や光触媒活性も非常に大きくなることを見いだした。*



(式中、Rは炭素数1~30である一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Xは、水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの反応性基を表す。0 ≤ t < 4、0 ≤ u < 4であり、0 < (t + u) ≤ 4である。)

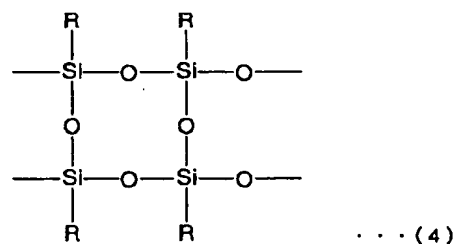
上記式(15)で示されるシリコン化合物としては、例えば式(4)、(16)、(17)及び(18)で表されるシリコン結合の少なくとも1種の構造を含むシリコン化合物を挙げることができる。

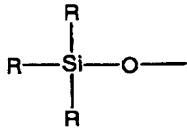
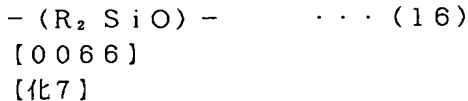
* 本発明の変性光触媒は、樹脂とからなる光触媒組成物として使用することができる。この際、光触媒組成物における変性光触媒(C)と樹脂(E)の固形分質量比は、好ましくは(C)/(E)=0.1/99.9~99/1、より好ましくは(C)/(E)=1/99~90/10である。

【0061】本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。また、その形態については、ベレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。本発明に使用できる樹脂塗料としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。樹脂塗料の例としては、油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料、水系合成樹脂塗料(エマルジョン系、水性樹脂系等)、無溶剤合成樹脂塗料(粉体塗料等)、無機質塗料、電気絶縁塗料等を挙げることができる。

【0062】また、上記合成樹脂塗料に用いる合成樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ゴム系等やそれらを混合、あるいは共重合等により複合化したものを挙げることができる。これらの樹脂塗料の中で、光触媒に対し難分解性であるシリコン系樹脂やフッ素系樹脂、さらにはシリコン系樹脂とフッ素系樹脂の併用系の樹脂塗料が好ましく用いられる。

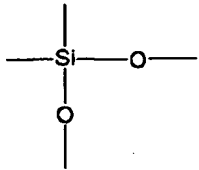
【0063】上記シリコン系樹脂としては、例えばシリコン樹脂等の含ケイ素樹脂、例えば下記式(15)で示されるシリコン化合物や、該式(15)で示されるシリコン化合物とシリカ(コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等)の混合物、さらには該式(15)で示されるシリコン化合物及び/又はシリカ(コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等)1~90質量%を混合及び/又は共重合等により含有する樹脂(例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂やそれらを混合、あるいは共重合等により複合化した樹脂)等を挙げることができる。





$$\dots (17)$$

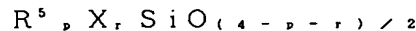
【0067】
【化8】



$$\dots (18)$$

【0068】(式中、Rはそれぞれ独立に炭素数1～30の一価の有機基を表す。)

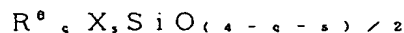
上述した構造を含むシリコン化合物は、例えば式R₂SiX。(式中、Rは炭素数1～30の一価の有機基を表す。Xは、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの反応性基を表す。以下同様。)で表される3官能シラン誘導体及び/又は式R₂SiX₂で表される2官能シラン誘導体及び/又は式SiX₄で表される4官能シラン誘導体を部分的に加*



$$(5)$$

(式中、R⁵はフェニル基を表し、Xは、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、0<p<4、0<r<4、及び0<(p+r)<4である。)

【0070】また、上記式(15)で示されるシリコン化合物として、上述したフェニル基含有シリコーン ※



$$(6)$$

(式中、R⁶は直鎖状または分岐状の炭素数1～30のアルキル基を表し、Xは、水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を表し、0<q<4、0<s<4、及び0<(q+s)<4である。)

【0071】さらに、上述したフェニル基含有シリコーン(F)に混合するアルキルシリコ化合物(G)として、式(7)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位(D)と式(8)で表されるジオキシオルガノシラン単位(T)をモル比(D)/(T)=80/20～5/95の割合で有する構造のものを用いると、アルキル基

* 水分解・縮重合させ、必要により式R₂SiXで表される1官能シラン誘導体及び/又はアルコール類によって末端停止させることにより調製できる。この様にして得られるシラン誘導体モノマーの部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは200～100,000、さらに好ましくは400～50,000である。

【0069】これらの中で、上記式(15)で示されるシリコン化合物として上記式(3)で表されるラダー構造を10モル%以上、好ましくは40モル%以上含むものを選択すると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、硬度、耐熱性、耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の点で非常に優れたものとなるため好ましい。また、上記式(15)で示されるシリコン化合物として、Ph-Si結合(Ph:フェニル基)をR-Si結合(R:炭素数1～30の一価の有機基)全体に対し10モル%以上有するフェニル基含有シリコーンを選択すると、該フェニル基含有シリコーンと本発明の変性光触媒からなる光触媒組成物から形成される皮膜は、光照射による親水化能力が非常に大きくなるため非常に好ましい。また、該親水化能力や有機樹脂に対する密着性は、上記R-Si結合全体に対するPh-Si結合の割合が増えるに従い増大する。よって、本発明の光触媒組成物に使用するフェニル基含有シリコーンとしてより好ましい構造は、R-Si結合全体に対するPh-Si結合の割合が20モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは100モル%(下記式(5))である。

※ (F)と下記式(6)で表されるアルキル基含有シリコーン(G)とを、好ましくは質量比(F)/(G)=5/95～95/5、より好ましくは(F)/(G)=30/70～90/10で混合したものを用いると、本発明の光触媒組成物から形成される塗膜は、成膜性、硬度、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性等の点で優れたものとなるため好ましい。

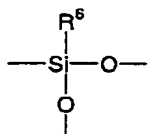
含有シリコーンの応力緩和作用が増加し、本発明の光触媒組成物から生成する皮膜や成形体の耐クラック性が向上する結果、耐候性が非常に優れたものとなるため好ましい。

【0072】



【0073】

【化9】



(8)

【0074】(式中、 R^6 は直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基を表す。)

本発明の光触媒組成物に使用できる前述したシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。また、本発明の光触媒組成物に使用できるフッ素系樹脂としては、例えばPTFEやポリフッ化ビニリデン、さらにはフッ素含有量1~80質量%のアクリルフッ素樹脂、エポキシフッ素樹脂、ウレタンフッ素樹脂やフルオロオレフィンと炭素-炭素不飽和化合物(ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリル化合物、(メタ)アクリル酸エステル類等)との共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

【0075】また、本発明の光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせることで配合することができる。本発明の変性光触媒であって、表面エネルギーの非常に小さい構造を有するSi-H基含有化合物[好ましくは式(1)及び/又は式(2)で機能性基(Q)が疎水性基(あ)であるもの]で変性処理された変性光触媒と樹脂(E)とからなる本発明の光触媒組成物は、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有することが可能となる。

【0076】ここで自己傾斜性とは、光触媒組成物から皮膜や成形体を形成する際、その形成過程において変性光触媒が皮膜や成形体が接する界面の性状(特に親水/疎水性)に対応して、変性光触媒の濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを意味する。この場合、接した面に性状(親水/疎水性)の差があれば、その差に対応して濃度勾配が生じ、また、当該皮膜や成形体の内部と該界面の間で濃度勾配が生じる。

【0077】例えば、上記自己傾斜性の光触媒組成物を基材上に塗布成膜した場合、変性光触媒が基材でない他の界面(例えば外気)と接する皮膜表面側に向かって多くなるような膜厚方向に濃度勾配を有した傾斜組成皮膜を得ることが可能となる。この際、全皮膜中の変性光触媒含有量(濃度)100に対し、他の界面と接する表面側近傍の相対濃度が120以上で光触媒能力や親水化能力の向上効果が認められる。該表面側近傍の相対濃度は

好ましくは150以上、より好ましくは200以上であることがよい。また、基材側界面近傍の相対濃度が80以下であると界面劣化防止効果が認められる。該基材側界面近傍の相対濃度は好ましくは50以下、より好ましくは10以下であると良い。この際、上記皮膜における変性光触媒の濃度は、基材に接する面から他方の露出面に向かって徐々に高くなっても良いし、単に該基材に接する面での変性光触媒濃度が低く、他方の露出面における変性光触媒濃度が高く、その間の変化が不連続であっても良い。

【0078】本発明の光触媒組成物が自己傾斜性である場合、該光触媒組成物において変性光触媒(C)と樹脂(E)の固相分質量比は、(C)/(E)=0.1/99.9~40/60、さらには(C)/(E)=0.1/99.9~30/70という変性光触媒の含有量が非常に少ない範囲においてさえ、形成される皮膜又は成形体は、光照射による十分な親水化能力(超親水化能力:20℃における水の接触角が10°以下)や光触媒活性を有する。また、この様に光触媒含有量が少ない皮膜や成形体はバインダーとしての樹脂本来の物性を発現するため、強度や柔軟性(耐屈曲性、耐衝撃性)等に優れたものとなる。

【0079】本発明の光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体は、光照射により疎水性あるいは親水性及び/又は光触媒活性、さらには光電変換機能を発現することが可能である。即ち、本発明の別の態様においては、上記光触媒組成物から形成される成形体や、上記光触媒組成物から形成される皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体が提供される。

【0080】本発明において、上記機能性複合体や成形体の長期の耐候性向上には、それに含まれる樹脂(E)が相分離構造を形成していることが好ましく、特にミクロ相分離した構造を形成することが好ましい。たとえば、樹脂(E)として、上述した変性光触媒(C)より表面エネルギーが高い樹脂(E')と上記式(6)で表されるアルキル基含有シリコン(G)とを、好ましくは質量比(E')/(G)=5/95~95/5、より好ましくは(E')/(G)=30/70~90/10で混合したものをを用いると、本発明の光触媒組成物から形成される皮膜や成形体は、表面エネルギーが高い樹脂(E')とアルキル基含有シリコン(G)が相分離したバインダー中に変性光触媒(A)が分散した構造となり、長期の耐候性に優れたものとなるため好ましい。

【0081】ここで、表面エネルギーが高い樹脂(E')とアルキル基含有シリコン(G)の相分離は、連続層でない相が好ましくは1nm³~1μm³、より好ましくは10nm³~0.1μm³、さらに好ましくは10nm³~0.001μm³の大きさのドメインを形成してミクロ相分離した場合に、より効果を奏す

る。また、変性光触媒 (C) が、表面エネルギーの高い樹脂 (E') と相分離状態にあるアルキル基含有シリコーン (G) 相中に存在した状態は、形成される皮膜や成形体の表面により多く変性光触媒 (C) が存在することができるため好ましい。

【0082】本発明におけるアルキル基含有シリコーン (G) と相分離する表面エネルギーの高い樹脂 (E') としては、上述したフェニル基含有シリコーン (F) が、その骨格を成すシロキサン結合 ($-O-Si-$) は光触媒作用による酸化分解がおこらないため好ましく、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーンが特に好ましい。この際、上記フェニル基含有シリコーン (F) 及び上記アルキル基含有シリコーン (G) の各々の、GPCで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、好ましくは100~10,000、より好ましくは500~6,000、さらに好ましくは700~4,000であるものを使用すると、ミクロ相分離構造を容易に形成するため好ましい。

【0083】本発明において上記光触媒組成物から機能性複合体や成形体を得る方法としては、例えばそれらの形態が塗料の場合は、基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により本発明の機能性複合体を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

【0084】また、例えば上記光触媒組成物の形態がペレットの場合は、押出し成形、射出成形、プレス成形等によって本発明の成形体を得ることができる。本発明の光触媒組成物から形成される上記の機能性複合体や成形体は、それに含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光 (該変性光触媒が分光増感色素を有する場合は、該分光増感色素の吸収光を含む光) を照射することにより疎水性あるいは親水性及び/又は光触媒活性、さらには光電変換機能を示す。

【0085】この際、本発明の光触媒組成物から得られる機能性複合体や成形体は、それらに含まれる変性光触媒の光触媒周辺には、光触媒を本発明の式 (1)、式 (2) から選ばれた少なくとも1種以上の $Si-H$ 基含有化合物で変性処理することによって生成する、光触媒の分解作用で分子骨格が分解されない化合物が存在するため、バインダーあるいは構造材としての樹脂は光触媒作用で劣化されにくい。また、光照射により該変性光触媒の光触媒周辺に存在する、光触媒を上記 $Si-H$ 基含有化合物 (式 (1) 及び/又は式 (2)) で変性処理することによって生成する化合物の珪素原子に結合した有機基は、光触媒作用で水酸基に置換されて被膜や構造材料の表面は親水化されるとともに、さらに生成した $Si-OH$ 基同士の脱水縮合反応が進むことにより非常に高

硬度の皮膜や成形体を得ることができる。さらに、このようにして得られた皮膜を有する機能性複合体や成形体は種々の光触媒活性を示すことが可能である。

【0086】本発明において、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光 (該変性光触媒が分光増感色素を有する場合は、該分光増感色素の吸収光を含む光) の光源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、有機物分解等の光触媒活性を有するものは、抗菌、防汚、防臭、 NO_x 分解等の様々な機能を発現し、大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

【0087】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により $20^\circ C$ における水との接触角が 60° 以下 (好ましくは 10° 以下) となった親水性のもの (親水性の親水性膜、及び該親水性膜で被覆された基材等) は、鏡やガラスの曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能である。

【0088】本発明の成形体又は機能性複合体の防汚技術分野への応用例としては、例えば建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、住宅等建築設備、特に便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇等、また、乗物の外装および塗装、用途によってはその内装にも使用でき、車両用照明灯のカバー、窓ガラス、計器、表示盤等透明性が要求される部材での使用に効果があり、また、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装、表示機器、そのカバー、交通標識、各種表示装置、広告塔等の表示物、道路用、鉄道用等の遮音壁、橋梁、ガードレールの外装および塗装、トンネル内装および塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等外部で使用される電子、電気機器の外装部、特に透明部材、ビニールハウス、温室等の外装、特に透明部材、また、室内にあっては汚染のおそれのある環境、たとえば医療用や体育用の施設、装置等の用途を挙げることができる。

【0089】本発明の成形体又は機能性複合体の防曇技術分野への応用例としては、例えば鏡 (車両用後方確認ミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡等)、レンズ (眼鏡レンズ、光学レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズ、車両用後方確認カメラレンズ等)、プリズム、建物や環視塔の窓ガラス、乗物の窓ガラス (自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等)、乗物の風防ガラス (自動車、オートバイ、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等)、防護用ゴーグル、スポーツ用

ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、保温食品の陳列ケースのガラス、計測機器のカバー、車両用後方確認カメラレンズのカバー、レーザー歯科治療器等の集束レンズ、車間距離センサー等のレーザー光検知用センサーのカバー、赤外線センサーのカバー、カメラ用フィルター等の用途を挙げることができる。本発明の成形体又は機能性複合体の防曇技術分野への応用例としては、例えばブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装および塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装および塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装および塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装等の用途を挙げることができる。

【0090】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が60°以下（好ましくは10°以下）となった親水性のもの（親水性の親水性膜、及び該親水性膜で被覆された基材等）は、鏡やガラスの曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、磁気光記録メディアや光記録メディア等の用途に使用することができる。

【0091】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が70°以上（好ましくは90°以上）となった疎水性のもの（疎水性の成形体や疎水性膜、及び該＊

（使用機器）・装置：東ソー（株）HLC-8020 LC-3A

・カラム：東ソー（株）

TSK gel G-1000 HXL

TSK gel G-2000 HXL

TSK gel G-4000 HXL

・データ処理：島津製作所（株）CR-4A

・キャリアー：テトラヒドロフラン

【0095】3. 赤外線吸収スペクトル
赤外線吸収スペクトルは、JASCO FT/IR-410で測定した。

4. ^{29}Si 核磁気共鳴の測定

^{29}Si 核磁気共鳴は、JNM-LA400（日本電子（株）製）で測定した。

5. 硬度

試料の硬度は、JIS-K5400に準じ、鉛筆硬度（塗膜のすり傷）として求めた。紫外線照射後の塗膜硬度の測定は、塗膜に紫外線強度計（トプコン（株）製UVR-2（受光部：UD-36（310～400nm

＊疎水性膜で被覆された基材等）は、防滴性や水切れ性の付与、水系汚れの付着防止や流水洗浄性を利用した防汚技術、さらには着氷雪防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、風防ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、屋根材、アンテナ、送電線、氷雪滑走具等の用途に使用することができる。

【0092】本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって光電変換機能を有するものは、太陽エネルギーの電力変換等の機能を発現することが可能であり、（湿式）太陽電池等に用いる光半導体電極等の用途に使用することができる。また、本発明によって提供される、光照射によって水との濡れ性が変化（疎水性から親水性への変化、あるいは親水性から疎水性への変化）する部材は、オフセット印刷用原版等への応用に対し非常に有用である。

【0093】

【実施例】以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

1. 粒径分布及び数平均粒子径

粒径分布及び数平均粒子径は、試料中の固形分の含有量が1～20質量％となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラックUPA-9230）を使用して測定した。

【0094】2. 重量平均分子量

ゲルパーミテーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン標品検量線より求めた。

40 m)で測定した紫外線強度が1mW/cm²となるように調整したブラックライト（東芝ライテック（株）製 FL20S BLB）の光を3日間照射後、上記方法にて測定することにより実施した。

【0096】6. 試料表面に対する水の接触角

試料の表面に脱イオン水の滴を乗せ、20℃で1分間放置した後、接触角計（協和界面科学（株）製 CA-X150）を用いて接触角を測定した。塗膜に対する水の接触角が小さいほど、塗膜表面は親水性が高い。

7. 紫外線照射後の、試料表面の水接触角の測定

50 塗膜表面に、ブラックライト（東芝ライテック（株）製

FL20S BLB)の光を3日間照射後、上記6の方法にて水の接触角を測定した。なおこのとき、光の強度は紫外線強度計(トブコン(株)製 UVR-2 (UD-36型受光部:波長310~400nmの光に対応))を用いて測定した紫外線強度が $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるよう調整した。

【0097】8. 太陽光照射後の、試料表面の水接触角の測定

試料表面に太陽光を合計で50時間照射後、上記6の方法にて水の接触角を測定した。なおこのとき、トブコン製UVR-2型紫外線強度計を用いて測定した紫外線強度(受光部として、上記UD-36型受光部を使用)が $0.1\sim0.3\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、同紫外線強度計を用いて測定した可視光強度(受光部として、トブコン製UD-40型受光部(波長370~490nmの光に対応)を使用)が $2\sim3\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるよう、ガラス板を用いて太陽光強度を調整した。

【0098】9. 試料の紫外線照射による光触媒活性の評価

試料表面にメチレンブルーの5質量%エタノール溶液を塗布した後、上記ブラックライトの光を5日間照射した。なおこのとき、上記UVR-2型紫外線強度計(受光部として、上記UD-36型受光部を使用)を用いて測定した紫外線強度が $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるよう調整した。その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度(塗膜表面の退色の程度に基づき、目視で評価)に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

◎: メチレンブルーが完全に分解。

△: メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×: メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0099】10. 試料の太陽光照射による光触媒活性の評価

試料表面に上記5の方法にて太陽光を50時間照射した後、メチレンブルーの1質量%水溶液を塗布し、さらに上記8の方法にて太陽光を50時間照射した。その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度(試料表面の退色の程度に基づき、目視で評価)に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

○: メチレンブルーが完全に分解。

△: メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×: メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

11. 塗膜の耐候性(光沢保持率)

塗膜の耐候性はデューパネル光コントロールウェザーメーター(スガ試験器(株)製、DPWL-5R)を使用して曝露試験(照射: 60°C 4時間、暗黒・潤: 40°C 4時間)を行った。曝露1000時間後の $60^\circ-60^\circ$ 鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出した。

12. 光触媒の傾斜構造の評価

部材における光触媒の傾斜構造の評価は、部材の断面の

超薄切片を作成し、TEM観察(日立(株)製、HF2000)により実施した。

【0100】[参考例1]

シリコン系樹脂(1)の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサン780gにフェニルトリクロロシラン260gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水32gとジオキサン129gからなる混合液を、反応液を $10\sim15^\circ\text{C}$ に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに $10\sim15^\circ\text{C}$ で約30分攪拌し、続いて反応液を 60°C に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を $25\sim30^\circ\text{C}$ に降温させ、3920gのトルエンを約30分かけて滴下した後、再度反応液を 60°C に昇温させ2時間攪拌した。

【0101】得られた反応液を $10\sim15^\circ\text{C}$ に降温させ、メタノール192gを約30分かけて添加した。その後さらに $25\sim30^\circ\text{C}$ にて約2時間攪拌を続行し、続いて反応液を 60°C に昇温させ2時間攪拌した。得られた反応液から 60°C で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のラダー骨格を有するシリコン系樹脂(1)を得た。(得られたシリコン系樹脂(1)には、IRスペクトルにおけるラダー骨格の伸縮振動に由来する吸収(1130 cm^{-1} 及び 1037 cm^{-1})が観測された。)

また、 ^{29}Si 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記フェニル基含有シリコン(BP1-1)の式は、 $(\text{Ph})_1(\text{OCH}_3)_0.58\text{SiO}_{1.21}$ であった。(ここでPhはフェニル基を表す。)

【0102】[参考例2]

シリコン系樹脂(2)の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたメタノール300gにメチルトリメトキシシラン136g(1モル)、及びジメチルジメトキシシラン120g(1モル)を添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに氷冷下で、 0.05 N の塩酸水溶液12.6g(0.7 モル)とメタノール63gからなる混合液を、約40分かけて滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、さらに 10°C 以下で約20分、室温で6時間それぞれ攪拌した。

【0103】その後、得られた反応液から 60°C で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のシリコン系樹脂(2)を得た。得られたシリコン系樹脂(2)の構造を ^{29}Si 核磁気共鳴によって測定したところ、T構造とD構造を示すシグナルが確認され、その比率はT構造:D構造=1:1であった。また、 ^{29}Si 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記アルキル基含有シリコン(BA-1)の平均組成式は、 $(\text{CH}_3)_1.5(\text{OCH}_3)_0.27\text{SiO}_{1.12}$ であった。

【0104】[参考例3]

反応性基を有するSi-H基含有化合物の合成

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン200gと、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（商品名：LS-7040、信越化学工業（株）製）200gを入れ、攪拌下80℃に昇温した。これに、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物20g及びジクロロ-ジシクロペンタジェニール白金（11）の0.25質量%ジオキサン溶液10gをジオキサン70gに溶解した溶液を攪拌下80℃にて約30分かけて添加し、さらに80℃にて3時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、反応性基として

10 状態酸無水物を有するSi-H基含有化合物を含む溶液を得た。
 【0105】得られた反応性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液0.488gに、ブチルセロソルブ8gを添加・混合した後、1N水酸化ナトリウム水溶液8mlを添加すると、水素ガスが発生し、その体積は25℃において68.0mlであった。この水素ガス生成量から求めた、反応性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液1g当りのSi-H基含量は5.525mmol/gであった。

【0106】[参考例4]

親水性基を有するSi-H基含有化合物の合成

攪拌装置を取りつけた反応器に、参考例3で得た反応性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液125gを入れ、これにトリエチルアミン3gと水0.54gを添加し、10℃にて3時間攪拌を続けることにより親水性基としてカルボキシル基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液を得た。得られた反応液は水に対する分散性が良好であった。

【0107】[参考例5]

分光増感基を有するSi-H基含有化合物の合成

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、参考例3で得た反応性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液125gを入れ、これに4-アミノフルオレセイン1.1gをジオキサン75gに溶解した溶液を20℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けることにより黄色の分光増感基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液を得た。

10 【0108】[実施例1] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、TiO₂濃度20質量%、平均結晶子径6nm（カタログ値））40gに1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（商品名：LS-7040、信越化学工業（株）製）8gを40℃にて約5分かけて添加し、さらに40℃で48時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル（1）を得た。この時、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において2570mlであった。

また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル（1）をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、Ti-OH基の吸収（3630~3640cm⁻¹）の消失が観測された。

【0109】また、図1、図2にそれぞれ変性処理前の酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製）及び変性酸化チタンオルガノゾル（1）の粒径分布を湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した結果を示す。得られた変性酸化チタンオルガノゾル（1）の粒径分布は単一分散（数平均粒子径は22nm）であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散（数平均粒子径は12nm）の粒径分布が完全に消失していることが分かる。

10 【0110】[実施例2] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、TiO₂濃度20質量%、平均結晶子径6nm（カタログ値））40gにDMS-HO3（H末端ポリジメチルシロキサンの商品名、Si-H基含量3.35mmol/g、重量平均分子量600、チッソ（株）製、）8gを40℃にて約5分かけて添加し、さらに40℃で48時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル（2）を得た。この時、DMS-HO3の反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において500mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル（2）をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、Ti-OH基の吸収（3630~3640cm⁻¹）の消失が観測された。

30 【0111】また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル（2）の粒径分布は単一分散（数平均粒子径は18nm）であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散（数平均粒子径は12nm）の粒径分布が完全に消失していた。

【0112】[実施例3] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、テイカ（株）製、分散媒：トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、TiO₂濃度20質量%、平均結晶子径6nm（カタログ値））40gに参考例3で得た反応性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液20gを40℃にて約5分かけて添加し、さらに40℃で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル（3）を得た。この時、反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において1920mlであった。

50 【0113】また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル（3）をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、Ti-OH基の吸収（3630~3640cm⁻¹）の消失が観測された。さらに、1780

cm^{-1} 及び 1861 cm^{-1} 環状酸無水物基による吸収が観測された。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル(3)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は 27 nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は 12 nm)の粒径分布が完全に消失していた。

【0114】[実施例4] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンヒドロゾル(商品名:TKS-203、テイカ(株)製、中性、 TiO_2 濃度22質量%、平均結晶子径 6 nm (カタログ値)) 10.9 g に水 29.1 g を添加した後、参考例4で得た親水性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液 3 g を 40°C にて約5分かけて添加し、さらに 40°C で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンヒドロゾル(4)を得た。この時、反応に伴い生成した水素ガス量は 23°C において 252 ml であった。

【0115】また、得られた変性酸化チタンヒドロゾル(4)をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、 Ti-OH 基の吸収($3630\sim3640\text{ cm}^{-1}$)の消失が観測された。また、得られた変性酸化チタンヒドロゾル(4)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は 19 nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は 12 nm)の粒径分布が完全に消失していた。

【0116】[実施例5] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、テイカ(株)製、分散媒:トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 TiO_2 濃度20質量%、平均結晶子径 6 nm (カタログ値)) 40 g に参考例5で得た分光増感基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液 16 g を 40°C にて約5分かけて添加し、さらに 40°C で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾル(5)を得た。この時、反応に伴い生成した水素ガス量は 23°C において 1040 ml であった。

【0117】また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル(5)をKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、 Ti-OH 基の吸収($3630\sim3640\text{ cm}^{-1}$)の消失が観測された。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾル(5)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は 27 nm)であり、さらに変性処理前の酸化チタンオルガノゾルの単一分散(数平均粒子径は 12 nm)の粒径分布が完全に消失していた。

【0118】[実施例6] 還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいた可視光応答型酸化チタンヒドロゾル(商品名:NTB-200、昭和電工(株)製、 TiO_2 濃度2.5質量%、平均結晶子径 10 nm (カタログ記載値)) 96 g に、参考例4で得た親水性基を有するSi-H基含有化合物を含む溶液 3 g を 40

$^\circ\text{C}$ にて約5分かけて添加し、さらに 40°C で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な可視光応答型の変性酸化チタンヒドロゾル(6)を得た。この時、反応に伴い生成した水素ガス量は 23°C において 202 ml であった。

【0119】[実施例7] 参考例1で合成したシリコン系樹脂(1)の20質量%トルエン溶液 80 g に実施例1で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(1) 12 g を室温で攪拌下において添加した後、イソプロパノール 20 g とブチルセロソルブ 22 g を攪拌下に添加し、さらに硬化触媒(ジラウリル酸ジブチル錫) 0.5 g を攪拌下に添加することにより光触媒組成物(1)を得た。得られた光触媒組成物(1)をガラス板上に膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、 150°C で30分加熱する事により、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は 93° であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は 0° であった。さらに紫外線照射による光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0120】[実施例8] ポリデュレックスG633(水系アクリル-シリコンエマルジョンの商品名、旭化成(株)製、固形分46質量%、 $\text{pH}8.8$) 250 g に、成膜助剤としてCS-12(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレートの商品名、チッソ(株)製) 22.8 g を攪拌下室温にて20分かけて添加した。次いで、同じく成膜助剤としてブチルセロソルブ水溶液(50質量%) 22.8 g を室温にて攪拌下20分かけて添加した後、さらに室温で3時間攪拌し、成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョンを得た。

【0121】得られた成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョン 50 g に実施例4で調整した変性酸化チタンヒドロゾル(4) 35 g を攪拌下に添加することにより光触媒組成物(2)を得た。得られた光触媒組成物(2)をガラス板上に膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるようにキャストした後、室温で1週間乾燥し、続いて 50°C にて5日間加熱することにより、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の水との接触角は 90° であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の紫外線(ブラックライト)照射後の水の接触角は 10° であった。さらに紫外線照射による光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0122】[実施例9] 実施例8と同様の方法で得られた成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョン 50 g に実施例6で調整した変性酸化チタンヒドロゾル(6) 78 g を攪拌下に添加することにより光触媒組成

物(3)を得た。得られた光触媒組成物(3)をガラス板上に膜厚が10 μ mとなるようにキャストした後、室温で1週間乾燥し、続いて50 $^{\circ}$ Cにて5日間加熱することにより、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の水との接触角は91 $^{\circ}$ であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の太陽光照射後の水接触角は12 $^{\circ}$ であった。さらに太陽光照射による光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0123】[実施例10] 参考例1で合成したシリコン系樹脂(1)の20質量%トルエン溶液80gに実施例5で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(5)19gを室温で攪拌下において添加した後、イソプロパノール20gとブチルセロソルブ22gを攪拌下に添加し、さらに硬化触媒(テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム)0.5gを攪拌下に添加することにより光触媒組成物(4)を得た。得られた光触媒組成物(4)をガラス板上に膜厚が2 μ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150 $^{\circ}$ Cで30分加熱する事により、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度はHBであり、水との接触角は90 $^{\circ}$ であった。また、得られた光触媒塗膜を有するガラス板の太陽光照射後の鉛筆硬度は2Hであり、水の接触角は20 $^{\circ}$ であった。さらに太陽光照射による光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。

【0124】[実施例11] 参考例1で合成したシリコン系樹脂(1)6gと参考例2で合成したシリコン系樹脂(2)3gを混合したものに、トルエン17.9g、イソプロパノール32.3g、ブチルセロソルブ14.5gを添加し、室温で攪拌する事によりシリコン系樹脂(1)とシリコン系樹脂(2)の混合物溶液を得た。得られたシリコン系樹脂の混合物溶液に実施例2で調整した変性酸化チタンオルガノゾル(2)11.5gを室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒(ジラウリル酸ジブチル錫)0.4gを攪拌下に添加して光触媒組成物(5)を得た。

【0125】50mm \times 60mmに裁断した厚さ1mmのアルミ板(JIS, H, 4000(A1050P))にアクリルウレタン樹脂塗料(日本ペイント社製、マイティラック白、2液混合型)をスプレー塗布し、室温にて3日間乾燥した。得られたアクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に上記光触媒組成物(5)を膜厚が2 μ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150 $^{\circ}$ Cで30分加熱する事により、光触媒塗膜を有する試験板を得た。

【0126】得られた光触媒塗膜を有する試験板の鉛筆硬度はHBであり、水との接触角は95 $^{\circ}$ であった。また、得られた光触媒塗膜を有する試験板の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の

接触角は0 $^{\circ}$ であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好(◎)であった。さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験(1000時間後)による光沢保持率は93%であり、非常に良好な耐候性を示した。

【0127】[実施例12] 実施例11で得られた光触媒組成物(5)をOHPフィルム上に膜厚が2 μ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50 $^{\circ}$ Cにて3日間加熱することにより平滑な光触媒塗膜を有するOHPフィルムを得た。得られた光触媒塗膜を有するOHPフィルム断面における酸化チタンの分布をTEM観察により実施したところ、基材のOHPフィルムと光触媒塗膜との界面には酸化チタンはほとんど存在せず、光触媒塗膜表面は全て酸化チタンで覆われていることが観察された。

【0128】[比較例1] 変性酸化チタンオルガノゾル(1)12gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、ティカ(株)製)8.9gを用いた以外は、実施例7と同様の操作を行い透明で平滑な光触媒塗膜(酸化チタン含量は実施例7と同量)を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は86 $^{\circ}$ であった。得られた光触媒塗膜を有するガラス板に紫外線(ブラックライト)を照射したが、水の接触角はほとんど変化せず(81 $^{\circ}$)、鉛筆硬度は2Hであった。さらに紫外線照射による光触媒活性評価も悪い結果(X)であった。

【0129】[比較例2] 参考例1で合成したシリコン系樹脂(1)の20質量%トルエン溶液50gに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、ティカ(株)製)50gを室温にて攪拌下において添加した後、ブチルセロソルブを攪拌下に33g添加し、さらに硬化触媒(ジラウリル酸ジブチル錫)0.5gを攪拌下に添加して光触媒組成物(6)を得た。得られた光触媒組成物(6)をガラス板上に膜厚が2 μ mとなるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150 $^{\circ}$ Cで30分加熱する事により、透明で平滑な光触媒塗膜(酸化チタン含量は実施例7の5倍)を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の鉛筆硬度は3Hであり、水との接触角は83 $^{\circ}$ であった。得られた光触媒塗膜を有するガラス板に紫外線(ブラックライト)を照射したところ、光触媒塗膜には亀裂が入ったため物性評価が不可能であった。

【0130】[比較例3] 変性酸化チタンオルガノゾル(1)11.5gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル(商品名:TKS-251、ティカ(株)製)8gを用いた以外は、実施例11と同様の操作を行い光触媒塗膜(酸化チタン含量は実施例11と同量)を有する試験板を得た。得られた光触媒塗膜の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は97 $^{\circ}$ であった。ま

た、得られた光触媒塗膜を有する試験板の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は3Hであり、水の接触角は83°であった。さらに紫外線照射による光触媒活性評価は悪い結果（×）であった。さらに、デュバネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験（1000時間後）による光沢保持率は10%以下であり、チョーキング現象が観察された。

【0131】〔比較例4〕変性酸化チタンオルガノゾル（2）11.5gの代わりに変性処理をしていない酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、ティカ（株）製）8gを用いた以外は、実施例11と同様の操作を行い光触媒組成物（7）を得た。得られた光触媒組成物（5）をOHPフィルム上に膜厚が2μmとなるようにスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑な光触媒塗膜を有するOHPフィルムを得た。得られた光触媒塗膜を有するOHPフィルム断面における酸化チタンの分布をTEM観察により実施したところ、基材のOHPフィルムと光触媒塗膜との界面に存在する酸化チタンと光触媒塗膜表面に存在する酸化チタンの量には差がないことが観察された。

【0132】〔比較例5〕実施例8で得られた光触媒組成物（2）をガラス板上に膜厚が30μmとなるようにキャストした後、室温で1週間乾燥し、続いて50℃に*

*て5日間加熱することにより、透明で平滑な光触媒塗膜を有するガラス板を得た。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の水との接触角は90°であった。得られた光触媒塗膜を有するガラス板の太陽光照射後の水接触角は70°であった。さらに太陽光照射による光触媒活性評価の結果は、紫外線照射による光触媒活性（実施例8）よりも劣っていた（△）。

【0133】

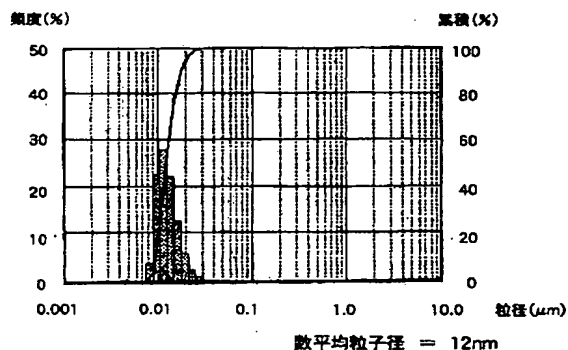
【発明の効果】本発明の変性光触媒を用いた光触媒組成物からは、透明性や耐久性、硬度等に優れ、水の濡れ性（親水性、疎水性）の制御が可能であり、光触媒活性を有する光触媒塗膜を穏和な条件で形成することができる。

【図面の簡単な説明】

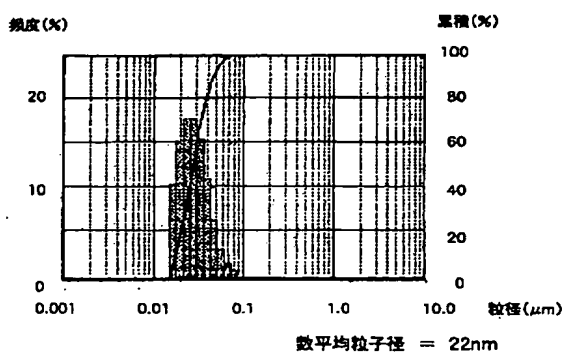
【図1】変性処理前の酸化チタンオルガノゾル（商品名：TKS-251、ティカ（株）製）の粒径分布を湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した結果を示す図である。

【図2】実施例1で得られた変性酸化チタンオルガノゾル（1）の粒径分布を湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した結果を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード（参考）

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

183/07

183/07

183/08

183/08

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA03 BA04A BA04B
BA14B BA22A BA22B BA37
BA48A BE32A BE32B CA01
CA10 CA11 EA07 EA11 EB15Y
EB19 EC27 EC29 ED01 ED02
ED03 EE01
4J002 AA001 AC121 BD121 BG001
CD001 CF011 CF211 CK021
CP031 DC006 DE096 DE106
DE116 DE136 DG026 DH006
DJ006 FA086 FB096 FB266
FD206 GH00
4J035 BA12 BA14 CA022 CA052
CA062 CA152 CA19K CA192
EA01 LA03 LB01
4J038 DL031 DL071 DL081 DL111
HA216 KA08 NA06 NA07